



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109205738 B

(45) 授权公告日 2022. 03. 25

(21) 申请号 201811198013.9

C02F 1/28 (2006.01)

(22) 申请日 2018.10.15

C02F 101/30 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109205738 A

(56) 对比文件

CN 105712428 A, 2016.06.29

CN 206244480 U, 2017.06.13

(43) 申请公布日 2019.01.15

CN 107302102 A, 2017.10.27

CN 105110425 A, 2015.12.02

(73) 专利权人 南京理工大学

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫200号

审查员 施尧

(72) 发明人 韩卫清 刘倩文 刘睿谦 刘思琪

孙秀云 李健生 沈锦优 刘晓东

王连军

(74) 专利代理机构 江苏瑞途律师事务所 32346

代理人 王琳琳 陈彬

(51) Int. Cl.

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

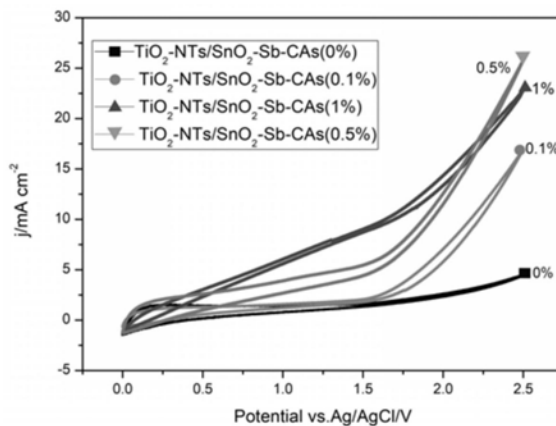
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

锡铈-碳气凝胶复合吸附性电极及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锡铈-碳气凝胶复合吸附性电极及其制备方法。所述的复合电极包括纳米多孔钛基体，锡铈中间层和锡铈-碳气凝胶复合活性表层。所述方法采用刷涂法，将含碳气凝胶的锡铈溶液刷涂至电沉积锡铈中间层的纳米多孔钛基体电极板上，干燥后烧结制得锡铈-碳气凝胶复合吸附性电极。本发明的电极由于碳气凝胶巨大的比表面积和铈/二氧化锡复合材料的引入，极大提高了电极的催化活性，并使电极具有电催化-吸附协同作用，电极寿命显著提高，在电催化领域具有极大的应用价值。



1. 锡铈-碳气凝胶复合吸附性电极,其特征在于,所述电极包括纳米多孔钛基体,锡铈中间层和锡铈-碳气凝胶复合活性表层。

2. 根据权利要求1所述的复合吸附性电极,其特征在于,所述的纳米多孔钛基体的孔径为20~100nm。

3. 根据权利要求1所述的复合吸附性电极,其特征在于,所述的锡铈-碳气凝胶复合活性表层的比表面积为 $100\sim 200\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

4. 根据权利要求1至3任一所述的复合吸附性电极的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

采用刷涂法将含碳气凝胶的锡铈溶液刷涂至电沉积锡铈中间层的纳米多孔钛基体电极板上,干燥, $450\pm 10^\circ\text{C}$ 下高温烧结,重复刷涂、干燥、高温结烧三次以上,得到锡铈-碳气凝胶复合吸附性电极。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述的纳米多孔钛基体的制备方法如下:以钛基体为阳极,不锈钢板为阴极,在氟化氢水溶液中进行阳极氧化,水洗氧化后的钛基体,烘干, $500\pm 10^\circ\text{C}$ 烧结,得到纳米多孔钛基体。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述的电沉积锡铈中间层的纳米多孔钛基体电极板的制备方法如下:以纳米多孔钛基体为阴极,不锈钢板为阳极,先后在三氯化铈电沉积液和四氯化锡电沉积液中进行恒流电沉积,反应后, $450\pm 10^\circ\text{C}$ 下烧结阳极,得到电沉积锡铈中间层的纳米多孔钛基体电极板。

7. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述的含碳气凝胶的锡铈溶液为含有四氯化锡、三氯化铈、盐酸和碳气凝胶的乙醇溶液。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述的含碳气凝胶的锡铈溶液中,四氯化锡、三氯化铈和HCl的摩尔比为10:1:1。

9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述的含碳气凝胶的锡铈溶液中,碳气凝胶的质量浓度为0.1~0.5%。

10. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述的含碳气凝胶的锡铈溶液中,所述的高温烧结的升温速度为 $3\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结时间为3~4h。

锡铋-碳气凝胶复合吸附性电极及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电催化电极制备技术领域,具体涉及一种锡铋-碳气凝胶复合吸附性电极及其制备方法。

背景技术

[0002] 电化学氧化作为一种很有应用前景的处理技术,已经被广泛应用于高浓度废水的处理中。其中,以钛为基体负载Sb、Sn等氧化物的电极应用广泛。特别是氧化锡\铋复合电极,自提出之后,已经有了很大的改良,相对贵金属而言,其造价低,是极具潜力的阳极材料,可以有效地提高电极的比表面积,提升电极的电化学性能,是未来电极制备研究的热点。

[0003] 现有的锡铋复合电极的制备方法主要包括刷涂法和电沉积法,但这些方法存在比表面较小、 SnO_2 负载量低等问题(Wang Q, Jin T, Hu Z X, Zhou L, Zhou M H. TiO_2 -NTs/ SnO_2 -Sb anode for efficient electrocatalytic degradation of organic pollutants: Effect of TiO_2 -NTs architecture[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 102:180-186)。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种兼具电化学氧化作用和良好吸附性能的锡铋-碳气凝胶复合吸附性电极及其制备方法。

[0005] 实现本发明目的的技术解决方案为:

[0006] 锡铋-碳气凝胶复合吸附性电极,所述电极包括纳米多孔钛基体,锡铋中间层和锡铋-碳气凝胶复合活性表层。

[0007] 所述的纳米多孔钛基体的孔径为20~100nm。

[0008] 所述的锡铋-碳气凝胶复合活性表层的比表面积为 $100\sim 200\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

[0009] 锡铋-碳气凝胶复合吸附性电极的制备方法,具体步骤如下:

[0010] 采用刷涂法将含碳气凝胶的锡铋溶液刷涂至电沉积锡铋中间层的纳米多孔钛基体电极板上,干燥, $450\pm 10^\circ\text{C}$ 下高温烧结,重复刷涂、干燥、高温结烧三次以上,得到锡铋-碳气凝胶复合吸附性电极。

[0011] 所述的纳米多孔钛基体采用现有常规方法制备,可以按如下制备方法:以钛基体为阳极,不锈钢板为阴极,在氟化氢水溶液中进行阳极氧化,水洗氧化后的钛基体,烘干, $500\pm 10^\circ\text{C}$ 烧结,得到纳米多孔钛基体。

[0012] 所述的电沉积锡铋中间层的纳米多孔钛基体电极板采用现有常规方法制备,可以按如下制备方法:以纳米多孔钛基体为阴极,不锈钢板为阳极,先后在三氯化铋电沉积液和四氯化锡电沉积液中进行恒流电沉积,反应后, $450\pm 10^\circ\text{C}$ 下烧结阳极,得到电沉积锡铋中间层的纳米多孔钛基体电极板。

[0013] 优选地,所述的含碳气凝胶的锡铋溶液为含有四氯化锡、三氯化铋、盐酸和碳气凝

胶的乙醇溶液,其中四氯化锡、三氯化锑和HCl的摩尔比为10:1:1,碳气凝胶的质量浓度为0.1~0.5%。

[0014] 优选地,所述的高温烧结的升温速度为3~5°C/min,烧结时间为3~4h。

[0015] 本发明与现有技术相比,具有以下优点:

[0016] (1) 本发明的锡锑-碳气凝胶复合吸附性电极由于碳气凝胶的加入,极大地增大了电极的比表面积,SnO₂负载量增大,且因碳气凝胶吸附污染物的作用,使电极具有电催化-吸附协同作用,提高了电解降解污染物的能力;

[0017] (2) 由于碳气凝胶中掺杂的锡锑与锡锑中间层形成共熔体,电极寿命显著提高,可应用于难降解有机污染物的电催化氧化。

附图说明

[0018] 图1(a,b)是纳米多孔钛基体FESEM图,图1(c)是含有锡锑中间层的纳米多孔钛基体FESEM,图1(d,e,f)分别为碳气凝胶含量为0.1%,0.5%的锡锑-碳气凝胶复合吸附性电极的FESEM图。

[0019] 图2是锡锑复合电极和碳气凝胶含量为0.1%,0.5%和1%锡锑-碳气凝胶复合吸附性电极的XRD图。

[0020] 图3是实施例1中锡锑复合电极和碳气凝胶含量为0.1%,0.5%和1%锡锑-碳气凝胶复合吸附性电极的循环伏安曲线图。

[0021] 图4是实施例1中锡锑复合电极和碳气凝胶含量为0.1%,0.5%和1%锡锑-碳气凝胶复合吸附性电极降解邻苯二酚随反应时间变化的去除率图。

[0022] 图5为对比例1制得的复合电极的SEM图。

具体实施方式

[0023] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详细说明。

[0024] 纳米多孔钛基体的制备参考文献【Chen Y,Hong L,Xue H,et al.Preparation and characterization of TiO₂-NTs/SnO₂-Sb electrodes by electrodeposition[J].Journal of Electroanalytical Chemistry,2010,648(2):119-127.】。具体步骤如下:依次用粗糙度为500目、1000目和1500目的砂纸打磨钛板表面,直至平整光滑;再分别用去离子水、丙酮超声清洗各20min,除去表面油污;然后在18%盐酸溶液中适当加热20min,除去表面氧化层;最后置于去离子水中备用。以处理好的钛基体为阳极,不锈钢板为阴极,在0.075mol·L⁻¹氢氟酸、0.1mol·L⁻¹氟化钾和1mol·L⁻¹硫酸的水溶液进行恒压阳极氧化,电压为20V,板浸入电解液2cm,板间距为1.0cm,同时用磁力搅拌器快速搅拌,用蒸馏水冲洗氧化后的钛基体,烘干,干燥的温度为80±5°C,在马弗炉中以1°C·min⁻¹的速度升温至500°C,恒温3h,自然冷却至室温,得到纳米多孔钛基体。

[0025] 锡锑中间层的制备参考文献【Yu L,Chen Y,Han W,et al.Preparation of porous TiO₂-NTs/m-SnO₂-Sb electrode for electrochemical degradation of benzoic acid[J].Rsc Advances,2016,6(24):19848-19856.】。具体步骤如下:以纳米多孔钛基体为阴极,不锈钢板为阳极,先后在0.01mol·L⁻¹三氯化锑、0.01mol·L⁻¹柠檬酸水溶液中恒流电沉积1min,在0.2mol·L⁻¹四氯化锡、0.01mol·L⁻¹硫酸水溶液中进行恒流电沉积60min,

两者电流为 $5\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,反应后,在马弗炉中高温烧结阳极,马弗炉的升温速率为 $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 450°C ,得到锡铈中间层,即得到电沉积锡铈中间层的纳米多孔钛基体电极板。

[0026] 实施例1

[0027] 将含有 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 四氯化锡、 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 三氯化铈、 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸和1%碳气凝胶的乙醇溶液的刷涂至电沉积锡铈中间层的纳米多孔钛基体电极板上,多次刷涂,干燥,并高温烧结,重复刷涂、干燥、高温结烧三次以上,高温烧结温度为 $450 \pm 10^\circ\text{C}$,升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,得到锡铈-碳气凝胶复合吸附性电极。同样的方法制备出碳气凝胶含量为0, 0.1%, 0.5%和1%的复合电极,碳气凝胶含量为0时,电极为锡铈复合电极。

[0028] 图1(a,b)是纳米多孔钛基体FESEM图,图中纳米孔整齐排列,孔径均匀;图1(c)是含有锡铈中间层的纳米多孔钛基体FESEM,图中锡铈中间层结构致密;图1(d,e,f)分别为碳气凝胶含量为0.1%, 0.5%和1%的锡铈-碳气凝胶复合吸附性电极的FESEM图,图中锡铈-碳气凝胶活性层与锡铈中间层紧密结合,随着碳气凝胶含量的增加,锡铈-碳气凝胶活性层结构也越疏松。

[0029] 图2是锡铈复合电极和碳气凝胶含量为0.1%, 0.5%和1%锡铈-碳气凝胶复合吸附性电极的XRD图。图中可以分析出 SnO_2 的晶体结构为四方晶型,仅检测到少量的钛峰,说明 SnO_2 涂层较好的覆盖了钛基体。碳气凝胶002峰位置与锡110重合,所以在复合电极中并没有检测到碳气凝胶的峰。

[0030] 图3是实施例1中锡铈复合电极和碳气凝胶含量为0.1%, 0.5%和1%锡铈-碳气凝胶复合吸附性电极的循环伏安曲线图。图中随着电极中碳气凝胶含量的增加,电极的伏安电荷也随之而增加。

[0031] 实施例2

[0032] 测定锡铈复合电极和锡铈-碳气凝胶复合吸附性电极的性能,具体的测定方法如下:

[0033] 配制浓度为 $100\text{mg}/\text{L}$ 的邻苯二酚模拟废水各 500mL ,各加入 $7\text{g}/\text{L}$ 的无水 Na_2SO_4 作为电解质,分别将锡铈复合电极和碳气凝胶含量为0.1%, 0.5%和1%锡铈-碳气凝胶复合吸附性电极作为阳极,不锈钢作为阴极,在磁力搅拌器的作用下,控制电流密度 $5\text{mA}/\text{cm}^2$,比较四种电极对邻苯二酚的降解性能。

[0034] 在静置模式下,实施例1制得的锡铈复合电极和碳气凝胶含量为0.1%, 0.5%和1%锡铈-碳气凝胶复合吸附性电极对邻苯二酚去除效率随时间变化趋势如图4所示。从图中可看出,在磁力搅拌器的作用下,电解90min后,锡铈复合电极和碳气凝胶含量为0.1%, 0.5%和1%锡铈-碳气凝胶复合吸附性电极对邻苯二酚去除效率分别为66.63%, 82.3%, 88.9%, 98.99%,说明锡铈-碳气凝胶复合吸附性电极具有更高的电化学氧化性能,且随着碳气凝胶含量的增加,效果成正比趋势。

[0035] 对比例1

[0036] 本对比例与实施例1基本相同,唯一不同的是烧结环境为氮气保护下,烧结温度为 900°C 。制得的复合电极的SEM图如图5,从图中可以看出,观察到该电极表面呈现明显的“龟裂”状,有很多“沟壑”,整个涂层被分割成许多小整体,涂层与基底结合不牢固,很容易脱落,由于刷涂法使涂液与基体之间不能紧密结合,留下了空隙,说明氮气保护下结合力比氧气条件下结合力差。

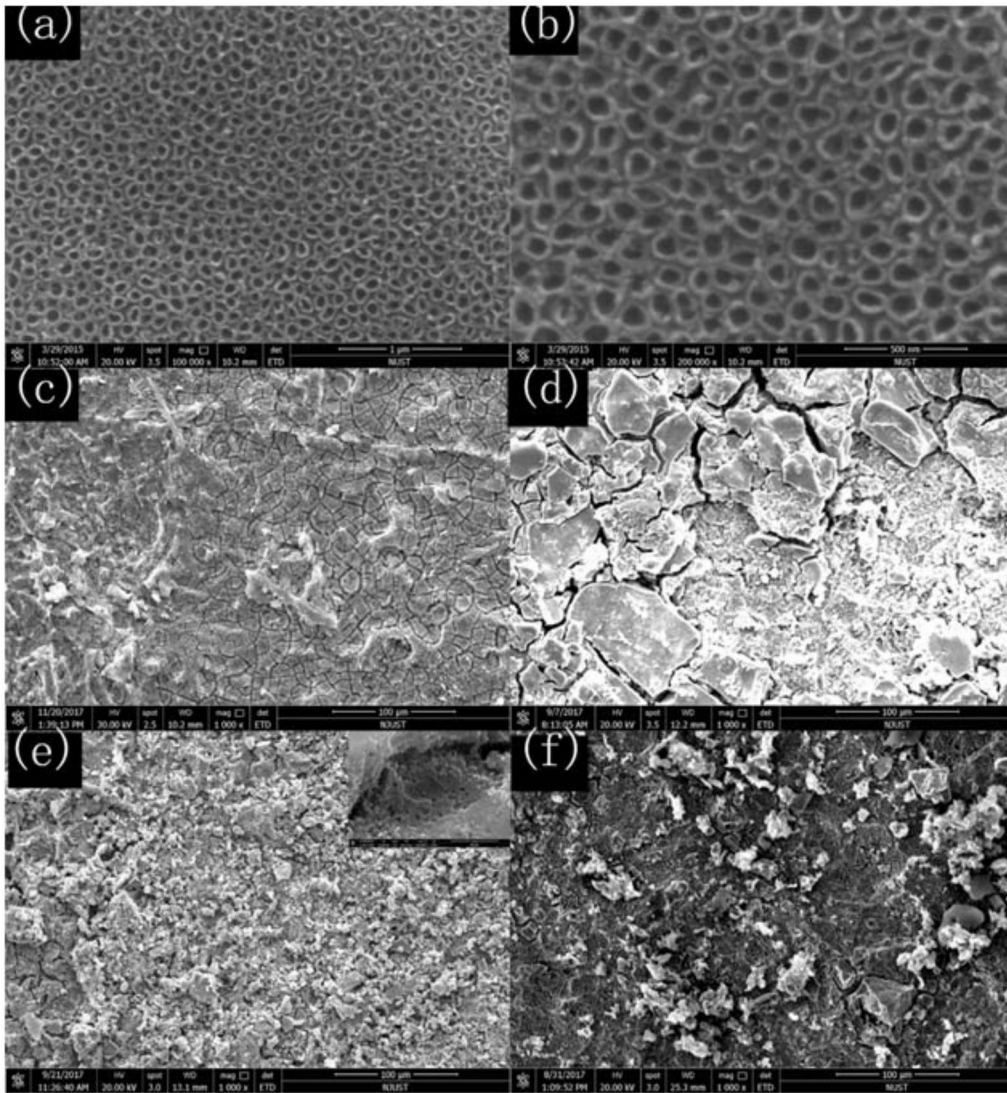


图1

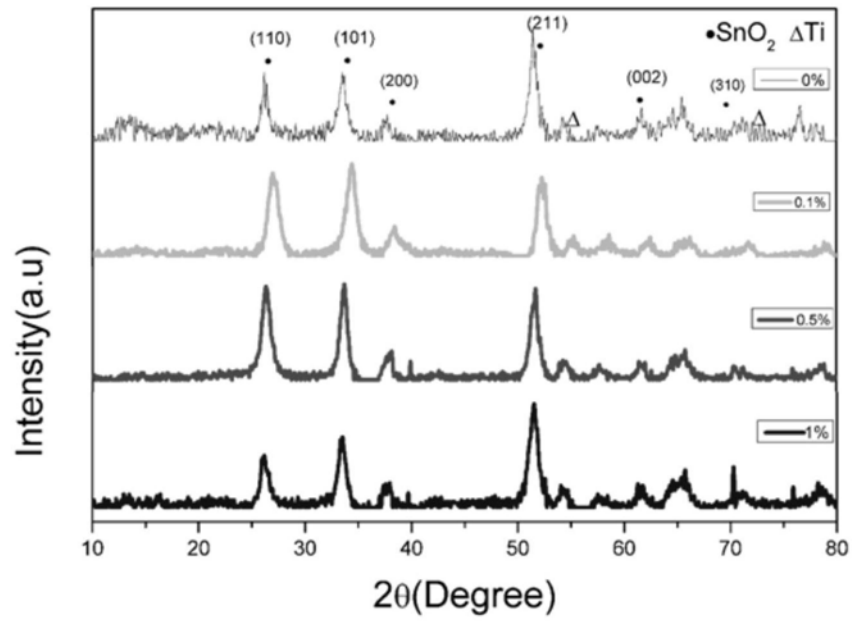


图2

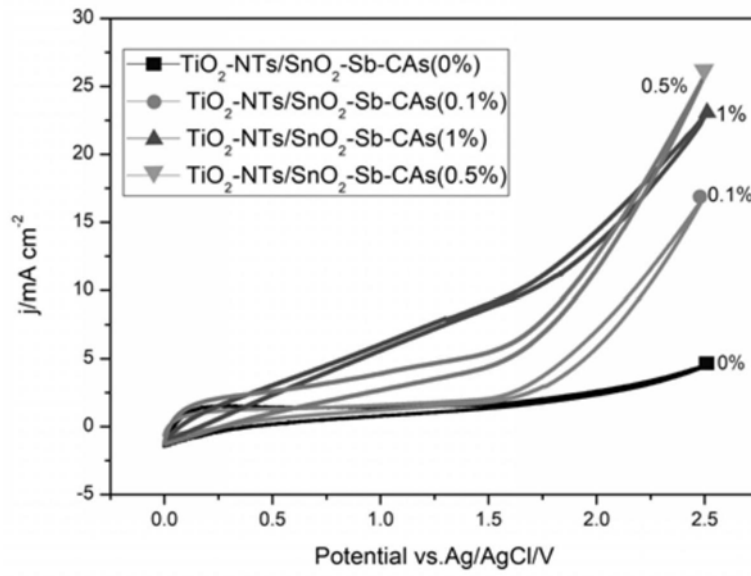


图3

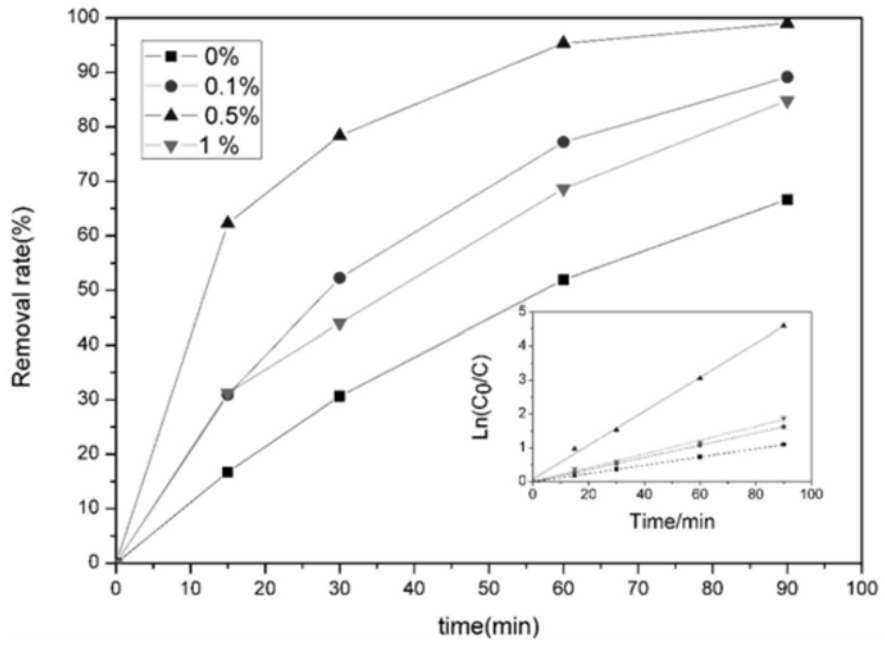


图4

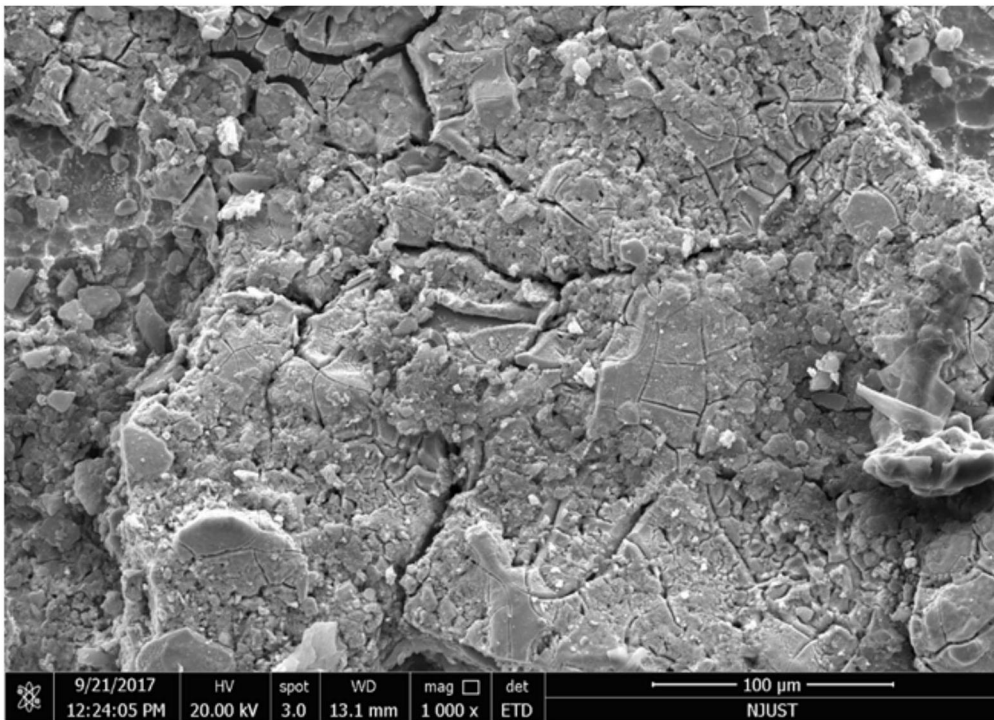


图5